

⑫ 特 許 公 報 (B 2)

昭63-15004

⑪ Int. Cl.

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公告 昭和63年(1988)4月2日

B 01 D 27/00
29/06
39/16

2126-4D
B-2126-4D
D-8314-4D

発明の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 巻付カートリッジフィルター

⑮ 特 願 昭55-104926

⑯ 公 開 昭56-28615

⑰ 出 願 昭55(1980)7月30日

⑱ 昭56(1981)3月20日

優先権主張 ⑲ 1979年7月30日 ⑳ 米国 (U S) ㉑ 62219

⑳ 発 明 者 ケニス・シー・ハウ アメリカ合衆国コネチカット州グラストンベリー・ヘイウッド・ドライブ109

㉑ 発 明 者 マイクル・エフ・キル アメリカ合衆国コネチカット州ウインザー・ロックス・サンセット・ストリート134

㉒ 出 願 人 エイムエフ・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニューヨーク州ホワイト・ブレインズ・ウエストチエスター・アベニュー777

㉓ 代 理 人 弁理士 佐藤 一雄 外2名

審 査 官 三 浦 均

1

2

⑳ 特許請求の範囲

1 表面をカチオン性コロイド状シリカで変性した連続糸束の重畳巻付体により画成された管状部材からなることを特徴とする、多孔質巻付カートリッジフィルター。

2 前記部材が、前記糸束と交差して密着構造とされた挿入された連続繊維シート媒体をも包含する上記第1項のフィルター。

3 前記繊維シート媒体の表面がカチオン性コロイド状シリカで変性されている上記第1項のフィルター。

4 前記フィルターの少くともある領域に正のゼータ電位を与えるに十分なカチオン性コロイド状シリカを含む上記第1項のフィルター。

5 前記カチオン性コロイド状シリカを約2〜約15重量%含む上記第4項のフィルター。

6 前記カチオン性コロイド状シリカが、多価金属-酸素化合物で変化した緻密なシリカ核を有する正に荷電したコロイド粒子の分散物から得られたものである上記第1項のフィルター。

7 前記多価金属がアルミニウムであり、コロイド粒子の少くとも13重量%の量を与えるに十分な前記化合物でシリカが被覆されている上記第6項のフィルター。

8 挿入された連続繊維シート媒体と交差して密着構造とされた連続糸束の重畳巻付体により画成された管状部材からなり、前記糸束および繊維シート媒体の少くとも一方がカチオン性コロイド状シリカで変性されていることを特徴とする多孔質巻付カートリッジフィルター。

9 乾いた予備成形した巻付フィルターにカチオン性シリカコロイドを含浸させてその繊維表面に汚過効率の増強に十分な表面被覆を与え、含浸構造物を約150°C (300°F) 未満の温度で乾燥硬化させることを特徴とする、巻付カートリッジフィルターの処理方法。

発明の詳細な説明

本発明は、巻付カートリッジフィルターに関し、より特定的には増強された性能と望ましい外観を有するこのようなフィルターに関する。

樹脂処理し巻付けられた形態のカートリッジフィルターは周知であり、また比較的高汚染濃度に対しても比較的高流速かつ長寿命であるので工業的に広く利用されている。

生態学および健康に関する関心により、水資源 (特に人間の消費用のもの) 中の低濃度の小粒子物質の制御および監視の利益が増大している。したがってこの意味では、極めて小寸法のコロイ

3

ド状濁りさえも、直接的に有害ではないとしても望ましくないといなされている。汚染密度に対する感受性は、採用されるフィルター系の清潔性あるいは一体性に対する関心に及ぶ。したがって、あるフィルター系は、小粒子汚染物領域における効率によつてのみでなく、フィルター構造の一体性および外観によつて評価される。

樹脂処理した形態のカートリッジフィルターは、適当な一体性および高流速かつ長寿命性から居住用にも好適である。しかし、一般に暗色の接着剤を使用するため、有機残留物の抽出を受けやすくおよび／または審美的に受け容れ難い。他の接着剤は、他の必要要件である構造の一体性ないしは簡潔性に關して不十分であり、また抽出可能物を減少することもない。

他方、巻付カートリッジフィルターは、接着剤なしに支持されており、したがって通常白く、清潔で好ましい外観を与える。不幸なことに、この構造体は比較的孔寸法が大である。

機械的濾過においては、粒子はそれ自体より小なる孔を通過するとき物理的捕獲により除去される。したがって、このような場合にはフィルター媒体の孔径が、流体から除かれるべき汚染物の粒径よりも小なることが必要である。すなわち、微細なミクロン以下の粒子を機械的に濾過するためには、フィルター媒体は対応して微細な孔を有することが必要である。このような構造体の孔径は、その構成に使用した材料の寸法および形態により主として決定されるため、薄いフィルターシート媒体には、小寸法の構成材料、例えば小型の繊維が微細粒子濾過の強化のために使用される(Pall)の米国特許第3158532号、第3238056号、第3246767号、第3353682号、または第3573158号各明細書参照)。

巻付フィルターカートリッジ構造の幾何学的制約のなかでも、たとえば糸の種類、糸のデニールの減少または糸表面の繊維化による表面積の増大により、機械的濾過特性を幾分変化させて捕獲効率を増強することができる。しかしながら、これらは小程度の効果であり、わずかな効率の調整を可能とするに過ぎない。

電荷改質樹脂を用いて表面電荷を改質し、電気動学的効果を利用して小粒子捕獲特性を強化することも薄いフィルター媒体シートにおいて知ら

4

れ、本出願人に譲渡された米国特許出願第46743号(電気動学的に改質されたカートリッジフィルター)の明細書に開示されているように樹脂処理カートリッジフィルターの電荷改質は、メラミンホルムアルデヒド樹脂結合剤とポリアミド/ポリアミン-エピクロヒドリン電荷改質剤との選択的組合せにより達成される。

これらの選択された電荷改質剤は、薄いシートにおける乾燥および硬化に際してはそれ程の褪色を示さないが、薄肉のカートリッジフィルターに含ませる際には約150°C(約300°F)の高温と3時間あるいはそれ以上もの長い乾燥時間を要し、このような条件下ではセルロースあるいは樹脂自体が許容できない程度に褪色しあるいは劣化する。

もしより低温を採用すれば、フィルター部材との相互反応が不十分となり、電荷改質樹脂は保持されないであろう。

したがって、本発明の一つの目的は、高い一体性、少い抽出可能分、長寿命かつ高流速での小粒子汚染物に対する効率ならびに改良された外観を特徴とするカートリッジフィルター構造体を提供することにある。

発明の要約

カチオン性シリカコロイドを電荷改質剤として導入することにより、巻付フィルターカートリッジに外観的な不都合を与えずに小粒子汚染物に対する濾過効率の改善を与え得ることが見出された。得られるカートリッジは、その好ましい外観を維持しながら、高い一体性、長寿命、高流速および小粒子汚染物に対する増強された効率を有することを特徴とする。

シリカコロイド電荷改質剤は、硬化に際しての熱的要求が少いので、熱劣化あるいは他の褪色効果が少い条件下での乾燥・硬化を可能とし、またこれに伴いエネルギーの節約が達成される。

巻付けた樹脂処理してないカートリッジは、一般に糸から形成され、これは追加の表面積を与えるために表面毛羽立て処理されることがある。糸は、典型的には、棉あるいはレーヨン等のように全セルロース質であるが、ある場合には酢酸セルロース、ナイロン、ガラス、ポリプロピレン、アクリル等の合成物からなることもある。「糸」という語は、連続であれ非連続であれ繊維要素を相互に交錯させて巻付用の密着した一般に索状の形

態とした、伸長した長さと同径である任意の繊維構造体あるいはストランドを包含するものとして了解される。たとえば、0.50~0.60綿単位 (cotton comnts) の綿のロービングの方がより一般的であるが、必要に応じて、たとえばフィブリル化した糸あるいは薄膜テープ、あるいは細長く裂いた麻くずなども用いられる。

糸を、通常、多孔のプラスチックまたは金属のコアのない筒からなる透過性の支持体のまわりに、慣用の巻付法によつて巻付けることにより、巻付体の重なり合う層の内ならびに間に所望の多孔質構造を形成する。一般に、糸をらせん状に十字交差にかけ渡し、あるパターンの糸の重なり部分を与え、巻付けの進行に伴ない大きな変形ないしはダイヤモンド形の室を形成する。このような好適な構造は、ここに参照として包含させる米国特許第3319793号、第3556226号および第3398905号明細書の開示のいずれによつても形成することができる。巻付体は、密度および孔寸法を制御するように選択され、公称1ミクロンのフィルターは円周に沿つて39の變形を形成するように約2.5 cm (約1インチ) 径の中央コアのまわりに巻き付けられ、公称20ミクロンのフィルターは15の變形を用いる。變形の数が少ないことは粗い濾過に対応する。

別の又しばしば好ましい態様においては、不織詰め綿 (non-woven batt)、たとえば毛羽立てた纖維玉 (napped sliver)、このような纖維媒体を包圍し且つ保持するように糸を巻付ける。この型の構造体は、同様に参照としてここに包含させる米国特許第3065856号または第3648846号明細書に記載されるようにして形成される。これらの構造においては、變形の室には纖維媒体により構成された一以上の壁が与えられ、ミクロンの寸法の粒子に対する確実な障壁となる。媒体シートは、勿論、所望により付加的な成分、たとえば微細なフィルター助材を含むことができる。

フィルター表面の電荷改質は、電荷改質剤の浸漬および吸着、たとえば吸引による過剰樹脂の除去およびその後の乾燥・硬化により容易に達成される。処理は、形成中に、またはそれ以上のフィルター成分、たとえば不織詰め綿を、個別に電荷改質することによつても勿論達成される。しかし、通常は、たとえば5%固形分の樹脂溶液を用

い、予備成形したカートリッジを処理して約3~約4% (重量基準、固形分) のシリカコロイドを与える。この処理の選択により系内に余分な未処理表面積が与えられる場合には、纖維表面を、たとえばアルミニウムクロロハイドレートなどの多塩基性アルミニウムカチオン源で付加的に処理して、電荷改質の程度を増加することができる。

発明の具体的説明

カチオン性コロイド状シリカは、緻密なシリカ核を、典型的には対イオンで安定化した正に荷電した多価金属-酸素化合物で被覆してなる、正荷電コロイド状粒子の水性分散物である。

安定なカチオン性コロイド状シリカ材料は、すべて参照により本明細書に包含させるものとする。米国特許第3007878号、第3252917号、第3620978号、第3719607号および第3956171号各明細書に記載されるものを包含する。これらは、たとえば、3又は4価の金属、好ましくはアルミニウムおよびチタンの金属酸化物、金属水酸化物および水和金属酸化物からなる種類の、正に荷電した多価金属-酸素化合物で被覆した緻密なシリカ核からなる正荷電コロイド状粒子の水性分散物である。最も好ましくは、分散物は酸性であり、被覆は重合アルミナ種からなる。典型的には、表面におけるアルミニウム対シリカモル比は約1:1であり、分散物 (E.I. デュポン社より Ludox Positive Sol130M として市販されている) は、前記米国特許第3007878号に記載されているように対イオンで安定化される。この分散物は、pH範囲3.5~5.5で用いられるように塩素イオン (NaCl として1.4%) で安定化され、30%固形分で供給されている。

コロイド状粒子は、 N_2 吸着により約150~225 m^2/g の表面積、約15~16 $m\mu$ の粒径、ならびに光分散により約5百万ないし1千8百万の分子量を示す。

好ましい形態においては、シリカ水性ゾルの特性は、より高濃度の重合アルミナ種、すなわちコロイド状固形基準で、安定な範囲であるアルミナとしての計算量13~15%あるいはそれ以上、へと更に改質される。被覆、あるいは上層被覆は、たとえば米国特許第3007878号明細書に記載されているような塩基性塩化アルミニウムあるいは他の多塩基性アルミニウムカチオン源などの適当なアルミニウム化合物により簡単に処理することによ

り得られる。このような系においてアルミナは、表面被覆として存在し、利用可能な表面積を超える限りで溶液中に遊離のアルミナとして存在する。この遊離アルミナは、もちろん、フィルターの処女表面に対しては被覆として働く。得られるコロイド分散液は、所望により、また慣用的には、貯蔵安定性を与えるために、たとえば透析により処理して過剰の電解質を除去する。アルミニウム化合物による被覆は、もちろんシリカコロイドによる処理とは別個に行うことができ、またこれら物質は前述したように組合せることができる。

カチオン性樹脂は、フィルター要素、すなわち糸または詰め綿、の少くとも一の表面電荷を改質するために与え、且つ任意にまた好ましくは充分な電荷改質剤を付着させて、カートリッジ構造体内の少くともある領域又は部位を電気的に陽性とする。比較的大きな細孔構造が関与していても電気動学的効果による制御が働くことが見出されることは驚くべきことであるが、これらの領域又は部位が達成される透過効率の増強の原因であると考えられる。

本発明で用いられる電荷改質剤の量は、したがって未処理カートリッジの透過効率を増強するのに充分な量である。ある接着強度を与えるために所望の場合はより多量の電荷改質剤を使用することもできるが、通常は3〜4重量%のシリカコロイドが充分であろう。

シリカコロイドは、通常、予備成形したカートリッジを、たとえば5%固形分の分散液に単純含浸あるいは減圧補助で浸漬し、分散液を約100〜125重量%の湿潤付着量で含ませることにより、適用される。たとえばカートリッジ形成中の噴霧塗布若しくはフィルター要素の前処理あるいはこれらの組合せ等の他の適用も勿論意図される。シリカコロイドの適用に続いて、カートリッジを乾燥し、硬化させる。

典型的な乾燥および硬化段階で熱的要求量が最小化されることは本発明の一つの特徴である。すなわち、400あるいはそれ以上のカートリッジの処理を含む工業的操作においては、約150°C (300°F) 未満、通常約107〜135°C (225〜275°F) で1〜3時間乾燥することにより絶乾状態が達成される。

乾燥・硬化段階は適当にかなる方法によつて行うこともできるが、ある種の場合には、一様なあるいは比較的均質なカチオン改質部位の有効分布を達成するために、静的な(オープン)乾燥技術を採用することが望ましい。含浸したカートリッジフィルターは、典型的には、中央開口を通じて供給される湿り加熱空気を利用してまたは外側側面からの対流乾燥により乾燥される。この現在慣用的な技術と本発明のフィルターに用いることは、しかしながら比較的制限され且つ有効でない電荷改質表面を有するカートリッジを与える。これは、改質樹脂が、乾燥熱源の方へあるいはカートリッジの内または外表面へと移動し且つ蓄積される傾向が見出されたからである。すなわち、電荷改質部位の比較的均質な分布を与えるためには、上記温度制約の下で静的乾燥を採用することが好ましい。本発明は、勿論所望の場合には電荷改質剤の特定の分布を意図するものである。

カートリッジ設計に用いる糸としては、無理のない繊維細さあるいは糸重量のものはいかなるものも許容されるが、最も一般的には、たとえばミクロネア(Micronair)等級が2.8〜5.1で2.7tpiの綿が用いられる。

カートリッジ自体は、前述したように慣用法で心棒上の糸を透過性の支持体のまわりに巻付けて少くとも半硬質のコアを形成することにより、形成される。

糸の供給速度は、糸の堆積に対して一定又は可変であり得るが、一部は巻付けパターンにより決定され、これはまたカートリッジにおける所望の密度および孔寸法によつて支配される。典型的な巻付けパターンによれば、カートリッジ長さ22〜25 cm (9〜10インチ) 当り20〜40にわたる変形を与え、また周6.3 cm (2.5インチ) 当り7〜12の変形を与える。糸の堆積にしたがい、したがって中空のコアの回りに深さ約3.8 cm (1.5インチ) の三次元の変形室群からなる床構造が与えられる。

フィルター要素および巻付条件を指定することにより、構造体の幾何学的特性が決定され、フィルター要素の間のすき間の永久的な孔寸法がたがって構造体の流速が決定される。典型的には、このような構造体は、0.14 kg/cm² d (2psid) 約3.8〜76 ℓ/分 (1〜20 ガロン/分) の水流速を示す。

このカートリッジは、慣用の設計のハウジング内で用いられる。ハウジングの頂部からの入口流は、通常は縦に配置されたカートリッジの外側に分配され、汜過はポンプ圧力差による外側から内側への軸方向流によって行われ、その後、ハウジング底部から出口流となる。

好ましい態様においては、巻付カートリッジは、米国特許第3065856号又は第3648846号各明細書に開示されているようなフィルター媒体シートを挿入して調製される。これらの構造体は、標準の巻付カートリッジに比べて低密度、高流速且つ長寿命であるが、より開いた孔構造を与え、したがって、汜過効率の改善を達成する電荷改質剤の効果がより顕著となる。この態様においては、毛羽立てた綿等のフィルター媒体のシートないしウェブが巻付け機に供給され、シートないしウェブの巾（最終カートリッジの長軸に沿った）を横切る巻付糸の端部によりラセン状に正しい位置に係合され、十字交差パターンに包まれて一体構造とされる。最も好ましくは、シート、ウェブあるいは詰め綿を、巻付機に固定した速度で供給し、糸および巻付機速度を一定として、糸の堆積に伴う半径に応答して引張応力が断面を横切る密度勾配を与えるようにする。糸の堆積半径に対するウェブ若しくは糸の供給速度又は巻付機速度に反応してあるいはこれらの相関関係により、制御した可変のまたはプログラム化した密度勾配が同様に与えられることも勿論理解されよう。

挿入されるフィルター媒体は、汜過のために充分な表面積を有する他の適当な材料から構成し得る。しかし、経済性から、通常は、綿、レーヨンまたはステープルファイバーの毛羽立てた詰め綿の形態の混合廃物からなる。詰め綿 (batt) が、微細化したフィルター助剤、炭素、ガラス繊維または所望により表面積を増大し若しくは機械的汜過効率を増大する他の材料を含み得ることは理解できよう。

好ましい挿入フィルター媒体は、毛羽立てた綿（たとえば40.4~44.7 g/m (570~630 グレン/ヤード) の重量と24.8cm (9.75インチ) の巾を有するウェブの形態のもの）である。ウェブ重量ないしは配合量は、3グラムもの小量から85グラムあるいはそれ以上の挿入媒体を与えるように、勿論変化し得る。カートリッジの表面積は幾分か大

いだけで、大部分の表面積が挿入媒体によって与えられることが理解できよう。しかしながら、糸の堆積物の幾何構造または巻付けパターンが本質的に孔の寸法を決定する。

5 性能試験

1 汜過効率

この試験においては、特定の濁り度（通常、粗い汚染物については30~35FTU (Formalin Turbidity Units)、微細汚染物については70~75FTU) の汚染液を、カートリッジを通して特定の流速（通常3.8~11.4ℓ/分（1~3ガロン分））で流し、一般に最初の5~6分間の汜過について、出口流の濁り度を測定し（Hachモデル2100A濁り度計を用いる）、入口濁り度と比較して、下式によりパーセント汜過（濁り度測定）効率を計算した。

$$\text{効率} = \frac{\text{流入濁り度} - \text{流出濁り度}}{\text{流入濁り度}}$$

通常、入口及び出口濁り度値は平均化し、また、たまには最終濁り度（出口流）値を採用する（カートリッジ前後の圧力差が1.4kg/cm² (20psid) を超えた時点、試験終了）。フィルターの性能は、時間による出口流の濁り度値の変化、および圧力差1.4kg/cm² (20psid) での試験終了までの経過時間を評価することによっても理解できる。汚染物は、アリゾナ道路での天然砂塵（ジェネラル・モータース社の A C Spark Plug Divisionより供給）であり、以下のような比較的広い粒径分布（G.M. Phoenix 実験室）を有する。

	粗粒	微粒
0~5ミクロン	12±2%	39±2%
5~10ミクロン	12±3%	18±3%
10~20ミクロン	14±3%	16±3%
20~40ミクロン	23±3%	18±3%
40~80ミクロン	30±3%	9±3%
80~200ミクロン	9±3%	—

2 汚染物容量（グラム・ライフ）

同様にフィルターの性能は1.4kg/cm²の圧力差（20psid）でのテスト終了に際してフィルターに保持された汚染物のグラム数で表わすことができる。

他の特性、たとえば耐薬品性、耐水性および耐溶剤性なども一般に試験され、報告される。

しかし、これらはこれら構造物ならびに工業的利用にとって有り触れたものである。

例 1

以下の一連の操作で、濁り度測定効率（入口濁り度70~72FTU、AC微粒汚染物、流速3.8ℓ/分）および汚染物容量を、比較測定した。測定は、慣用の市販巻付カートリッジフィルターを未処理状態で、ならびにシリカコロイド（デラウェア州ウィルミングトンのWesolite社から市販さ*

*れるカチオン性コロイド状シリカ電荷改質剤 Wesol PA(4.0%アルミナ、22.5%シリカ、30%固形分) または Wesol PA と Wesol Plus (Wesolite社の多塩基性アルミニウムカチオン源) との混合物で処理したものについて行った。全ての処理カートリッジは、150℃ (300°F) で、繊維重量量に応じて2~3時間乾燥・硬化した。結果を下表Iに記す。

表 I

カートリッジ	処 理	濁り度測定効率 %	汚染物容量 (グラム)
A. 巻付、毛羽立型			
1) 市販レーヨン (10×39巻付)	なし	73.0	18.3
2) 市販レーヨン (10×39巻付)	5% (Wesol PAとPlus との80~20混合物)	98.4	15.9
3) 市販綿	なし	86.3	28.2
4) 市販綿 (10×39巻付)	5% (Wesol PAとPlus との80~20混合物)	92.5	32.4
5) ポリプロピレン	なし	69.7	—
6) ポリプロピレン	5% (Wesol PAとPlus との80/30混合物)	85.8	—
B. 挿入媒体型			
7) 綿/綿 (8×22.5巻付)	なし	78.0	—
8) 綿/綿 (8×22.5巻付)	5% Wesol PA	97.5	63.1
9) 綿/綿 (8×22.5巻付)	5% Wesol Plus	87.8	32.6
10) 綿/綿 (8×22.5巻付)	5% (Wesol PAとPlus との80~20混合物)	96.6	44.8

この例は、幾何学的配列を変更することなしに電荷改質により得られる改善を示すものである。カートリッジは試験中を通じて、清浄、新鮮かつ白色の外観を維持した。操作番号(9)は、フィルターを直接に多塩基性アルミニウムカチオン源で処理した効果を示すものである。ある程度の効果は得られているが、シリカコロイドを用いる場合と比べると好ましくない。

例 II

別個の巻付カートリッジフィルター (AMF Cuno D-CCSY: 綿糸8×22.5巻、挿入線媒体85グラム、0.14kg/cm²の圧力差で流速5.7ℓ/分) を、2%のポリアミド/ポリアミン-エビクロロヒドリン電荷改質剤 (Hercules1884) および2%のシリカコロイド改質剤で処理し、ともに163℃で3時間、乾燥・硬化した。

シリカコロイド改質カートリッジは白色且つ明

色で快い外観を与えたが、1884樹脂で処理したカートリッジは褪色し、汚れた茶色の外観を与えた。

例 III

更に一連の実験として、巻付カートリッジフィルター (AMF Cuno D-CCSY) を異なる量の電荷改質剤で処理し、異なる温度で乾燥・硬化して、汚過性能を試験した (AC微粒汚染物、70~72FTU入口濁り度、流速3.8ℓ/分)。

これらの操作で用いた電荷改質剤は、カチオン性コロイド状シリカ (3%固形分) であり、コロイド固形分基準で約15%のアルミナ (中空陰極管および重酸化窒素-アセチレン炎を用いる309ナノメーターでの原子吸光) を含み、220ml/g (N₂吸着) の表面積、約15~16μmの粒径および5百万~1千8百万の分子量 (光散乱法) を有するものであった。

結果は下表Ⅱに示す通りである。

表 Ⅱ

シリカ・ コロイド 処理量 (重量%)	乾燥温度 °C (°F)	初期圧力差 kg/cm ² (psi)	濁り 度測定 効率 率%	グ・ラ ム・ラ イフ
2%	135(275)	0.105(1.5)	95.3	47.0
		0.077(1.1)	95.7	51.0
3%	135(275)	0.105(1.5)	99.5	55.0
		0.077(1.1)	98.6	55.0

シリカ・ コロイド 処理 (重量%)	乾燥温度 °C (°F)	初期圧力差 kg/cm ² (psi)	濁り 度測定 効率 率%	グ・ラ ム・ラ イフ
4%	135(275)	0.084(1.2)	99.3	46.2
		0.084(1.2)	99.2	—
5%	135(275)	0.091(1.3)	99.7	45.5
		0.098(1.4)	97.4	—
5%	107(225)	0.098(1.4)	99.4	56.5